

BEST AVAILABLE COPY

R E P U B L I Q U E F R A N C A I PCT / FR 0 3 / 0 2 4 4 4



11 FEB 2003

REC'D 10 NOV 2003

WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

27 JUIN 2003

REMISE DES PIÈCES

DATE 69 INPI LYON

LIEU

0307813

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

27 JUIN 2003

Vos références pour ce dossier
(facultatif) R 03088

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

RHODIA SERVICES
ESSON Jean-Pierre
Direction de la Propriété Industrielle
Centre de Recherches de Lyon BP 62
69192 Saint Fons Cedex

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale
ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

AGENT IGNIFUGEANT, PROCEDE DE PREPARATION ET L'UTILISATION DE CET AGENT

DECLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date 02/08/2002

N° FR0209886

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

RHODIA CHIMIE

Prénoms

Forme juridique

SA

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

26, quai Alphonse Le Gallo

Code postal et ville

92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

04 72 89 69 52

N° de télécopie (facultatif)

04 72 89 69 68

Adresse électronique (facultatif)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

BEST AVAILABLE COPY

27 JUIN 2009
 REMISE DES PIÈCES
 DATE 69 INPI LYON
 LIEU 0307813
 N° D'ENREGISTREMENT
 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W /260899

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03088	
6 MANDATAIRE			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11065	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62	
	Code postal et ville	69192	Saint Fons Cedex
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence).	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	
ESSON Jean-Pierre			

AGENT IGNIFUGEANT, PROCEDE DE PREPARATION ET L'UTILISATION DE CET AGENT

5

La présente invention concerne un nouvel agent ignifugeant à base d'un agent ignifugeant liquide imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son
10 procédé de préparation et son utilisation pour ignifuger les matériaux et en particulier des polymères.

L'ignifugation des polymères est habituellement réalisée avec des ignifugeants sous forme solide car leur incorporation dans le polymère est facile à mettre en
15 œuvre.

En effet, l'emploi d'un ignifugeant liquide nécessite l'utilisation de pompes. Cette difficulté de mise en œuvre est encore accrue si l'ignifugeant à utiliser se présente sous la forme d'un liquide visqueux. Il faut alors en effet prévoir dans
20 ce cas un système de chauffage du récipient contenant l'ignifugeant, des tuyaux d'alimentation et de sortie et de la pompe utilisée.

En outre, le mélange d'un composé liquide dans un milieu à viscosité élevée, tel que les polymères à l'état fondu est délicat notamment pour l'obtention d'une dispersion homogène du composé liquide.

25 Ces difficultés de mise en œuvre des composés liquides à propriété ignifugeante ont fortement limité leur utilisation bien que leur performance et capacité d'ignifugation soient prometteuses.

L'addition des additifs ignifugeants dans les polymères est réalisée soit
30 directement par addition de l'ignifugeant généralement solide dans le polymère fondu soit par l'utilisation de mélanges maîtres ou mélanges concentrés. Ces mélanges sont obtenus par mélange préalable d'une quantité importante de l'ignifugeant dans une matrice qui peut être identique au polymère à ignifuger ou

un polymère permettant une meilleure réalisation de la dispersion de l'ignifugeant. Le mélange maître est mis en forme par exemple sous forme de granulés extrudés ou pastilles. Ainsi, l'addition de phosphore rouge, composé employé pour ignifuger les polyamides est réalisée par l'intermédiaire de
5 mélanges-maitres commercialisés sous l'appellation commerciale MASTERFLAM par ITALMATCH, ou NOVOMASSE par la société RHONE-POULENC.

10 Cependant, les problèmes de dispersion de l'additif ignifugeant dans le mélange-maître sont toujours présents avec les composés liquides.

De plus, il est difficile de réaliser un mélange maître sous forme compactée avec un ignifugeant liquide, car le principe du mélange maître compacté est de coller des poudres fines et poussiéreuses sur de la poudre de polymère (PA6, par
15 exemple) à l'aide d'une substance fusible dans les conditions de l'opération, qui assure ensuite, en solidifiant au refroidissement l'intégrité et le caractère non poussiérant et la bonne coulabilité des pastilles obtenues.

Il est également difficile de réaliser un mélange maître malaxé avec un ignifugeant liquide. De plus, lorsque le polymère choisi comme vecteur et
20 l'ignifugeant ne sont pas miscibles, leur mélange conduit à une dispersion biphasique qui est très difficile à manipuler pour des raisons de rhéologie ce qui limite la concentration en ignifugeant du mélange maître.

Il a également été proposé de réaliser des éponges de polymère qui sont ensuite
25 imprégnées par l'ignifugeant liquide. Ces éponges de polymère peuvent par exemple être obtenues en injectant un gaz inerte tel que le fréon dans du polymère fondu, comme les Acurel commercialisés par la société AKZO.

Cependant cette solution est onéreuse. Par ailleurs l'imprégnation reste délicate lorsque l'ignifugeant est un liquide visqueux.

30

Ainsi, le besoin existe de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant liquide, et en particulier un ignifugeant liquide visqueux dans des polymères, qui ne présente pas ces inconvénients.

C'est un des buts de la présente invention.

5 Par ailleurs, certains ignifugeants, en particulier les ignifugeants à base de phosphore tels que les esters phosphoriques ou phosphoniques peuvent poser des problèmes de stabilité et/ou de réactivité chimique vis-à-vis des polymères dans lesquels ils sont introduits, selon les conditions d'introduction et aux températures de mise en forme des polymères.

10 C'est le cas notamment de la plupart des esters phosphoriques ou phosphoniques qui, lorsqu'ils sont introduits tels quels dans du polyamide dans les conditions d'extrusion à une température comprise entre 280 et 350°C, ou lors de la transformation subséquente des poudres à mouler obtenues par injection ou tout autre procédé, provoquent une augmentation de l'indice de
15 viscosité du polyamide pouvant aller jusqu'à une solidification.

Les ignifugeants à base de phosphore et en particulier ces esters phosphoriques ou phosphoniques ne pouvaient donc pas être utilisés pour ignifuger du
20 polyamide.

Le besoin existe de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant à base de phosphore et en particulier les esters phosphoriques ou phosphoniques dans du polyamide sans qu'il y ait modification du polyamide dans les conditions d'extrusion ou de transformation des produits obtenus.

25 C'est un autre but de la présente invention.

Par ailleurs, certains ignifugeants peuvent poser des problèmes de température d'activation trop basse par rapport à la température de dégradation du polymère
30 sous l'effet d'une flamme ou bien être actifs pendant une durée très courte. Par température d'activation, il faut comprendre la température à laquelle la propriété ignifugeante de l'additif se produit soit, par exemple, par décomposition ou par réaction avec la matrice ou un autre composé de la composition.

Le besoin existe de trouver un moyen de moduler la température d'activation et/ou la durée d'action de l'ignifugeant.

5 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc tout d'abord pour objet un procédé de préparation d'un nouvel agent ignifugeant comprenant une étape d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande porosité par une quantité suffisante d'agent ignifugeant liquide, cet agent ignifugeant liquide étant différent de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

10 Par imprégnation, on entend que le composé ignifugeant est lié au moins temporairement au substrat solide par tout type de liaison tel qu'absorption dans la structure poreuse de la particule si celle-ci existe, mouillage ou adsorption du composé ignifugeant à la surface des particules par au moins une couche du composé ignifugeant, ou fixation ou greffage du composé ignifugeant à la
15 surface des particules par des liaisons chimiques ou physico-chimiques.

Ainsi, une telle adsorption ou fixation est facilitée par le choix d'un substrat solide présentant des propriétés de surface compatibles avec les propriétés du composé ignifugeant. Par exemple, un substrat à propriété de surface hydrophile est avantageusement associé avec un composé ignifugeant à caractère
20 hydrophile et inversement pour les composés à caractère hydrophobe.

Par ailleurs, la particule du substrat solide peut avantageusement comprendre des éléments, des radicaux qui favorisent l'adsorption du composé ignifugeant à la surface de ladite particule.

25

Le nouvel agent ignifugeant ainsi obtenu présente l'avantage d'être facilement manipulable et facilement incorporable dans les matériaux qu'il doit rendre résistant au feu, tout en conservant de bonnes performances ignifugeantes.

30 Par résistance au feu, on entend principalement une propriété d'extinction et de non propagation de la combustion de l'article. Cette propriété est notamment illustrée par des tests normalisés comme, par exemple, pour mesurer cette propriété sur des articles moulés, le test appelé "UL94" ("Underwriters

Laboratories"), ou pour les articles textiles, c'est à dire des surfaces tissées, tricotées, tuftées, flockées ou non tissées, des tests tels que celui décrit dans la norme EN533, la norme NF G07-128 de décembre 1978, la norme ADB0031 publiée le 22/02/2001, la norme AITM 2.0007 B, la norme AITM 2. 0003 ou les
5 normes NF P92.504/501/503/507 applicables notamment dans le domaine du bâtiment.

De plus, ce nouvel agent ignifugeant, lorsqu'il est à base de phosphore et en particulier de ces esters phosphoriques ou phosphoniques, peut être utilisé pour
10 l'ignifugation du polyamide sans que l'on observe une dégradation ou prise en masse, d'une part lorsqu'il est introduit dans du polyamide dans les conditions normales d'extrusion, et d'autre part lors de la transformation, par injection ou tout autre procédé, des produits obtenus.

En outre, ce nouvel agent ignifugeant a une température d'activation et/ou une
15 durée d'action adaptable au polymère dans lequel il est incorporé.

Par substrat solide, on entend, préférentiellement un substrat minéral solide à la température de transformation des matières polymériques.

20 L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zirconie, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane. L'oxyde minéral peut être complètement ou partiellement hydroxylé ou carbonaté.

25 Parmi ces substrats, ceux qui peuvent être dispersés dans la matière thermoplastique sous forme de particules de faible diamètre, avantageusement pour obtenir des particules dispersés présentant un diamètre inférieur à 5 µm, et encore plus avantageusement qu'au moins 80% en nombre des particules dispersées présentent un diamètre inférieur à 1µm.

30

Une telle dispersion peut être obtenue par mélange des particules présentant déjà de telles caractéristiques de taille dans la matière polymérique ou plus avantageusement par utilisation de granulés ou agglomérats de substrats qui

après addition dans la matière polymérique et sous l'action des forces de cisaillement appliquées pour réaliser la dispersion se désagrègent en agrégats ou particules élémentaires.

- 5 Dans ce dernier mode de réalisation, les agglomérats ou granulés présentent, de préférence, une surface spécifique élevée et une porosité entre les agrégats ou particules élémentaires importantes pour permettre au composé ignifugeant de s'adsorber au moins à la surface des agrégats ou particules. Les agrégats ou particules peuvent également présenter une porosité permettant l'absorption du
10 composé ignifugeant.

- Dans ce mode de réalisation le diamètre moyen des granulés ou agglomérats n'est pas critique et est avantageusement choisi pour pouvoir manipuler aisément l'additif à propriétés ignifugeantes, notamment lors de son addition
15 dans la matière polymérique. En outre, le diamètre moyen de ces granulés est également choisi pour faciliter l'addition et l'adsorption du composé ignifugeant, par exemple, pour éviter un collage entre les différents granulés.

- A titre indicatif, des granulés de diamètre moyen D50 supérieur à 60µm, avant
20 avantageusement compris entre 80µm et 300µm sont préférés.

Parmi les substrats minéraux cités précédemment certaines silices présentent ces caractéristiques et sont donc particulièrement préférées.

- 25 Ainsi, certaines silices présentant la propriété de se disperser sous forme de particules ou agrégats de diamètre ou taille compris entre 0,01µm et 1 µm seront préférées pour la mise en œuvre de la présente invention.

- En outre, les substrats minéraux particulièrement convenables pour l'invention
30 sont ceux dont les granulés ou agglomérats présentent une porosité et une surface spécifique élevée.

Ainsi, les substrats préférés sont ceux dont les granulés présentent un volume poreux total au moins égal à 0,5 ml/g, de préférence au moins égale à 2ml/g. ce

volume poreux est mesuré par la méthode de porosimétrie au mercure avec un porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420, selon le mode opératoire suivant :

- 5 L'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve de 200 °C. Les mesures sont en suite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel fourni par le constructeur.

Les diamètres ou tailles de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140°C et une tension superficielle γ égale à 485 Dynes/cm.

10

Avantageusement, les substrats minéraux présentant un volume poreux d'au moins 0,50 ml/g pour les pores dont le diamètre est égal ou inférieur à 1 μ m sont préférés.

15

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le substrat minéral est une silice, avantageusement une silice amorphe. Les silices sont obtenues par différents procédés dont deux principaux conduisant à des silices appelées silice précipitée et silice de combustion. La silice peut également être préparée sous

20 forme de gel.

Les silices présentant une surface spécifique mesurée selon la méthode CTAB, supérieure à 50 m²/g sont préférées.

- 25 Les silices précipitées sont préférées car elles peuvent se présenter sous forme de particules agglomérées formant des granulés de taille d'au moins 50 μ m ou supérieur à 150 μ m.

Elles peuvent se présenter sous forme de billes ou granulés sensiblement sphériques, obtenues par exemple par atomisation, comme décrit dans le brevet européen n ° 0018866. Cette silice est commercialisée sous une appellation générique de MICROPERLE. De telles silices qui présentent des propriétés remarquables de coulabilité, de dispersabilité et une capacité d'imprégnation

30

élevée sont notamment décrites dans les brevets européens 966207, 984773, 520862 et les demandes internationales WO95/09187 et WO95/09128.

5 D'autres types de silices peuvent convenir à l'invention, comme celles décrites dans la demande de brevet français n°01 16881 qui sont des silices pyrogénées ou des silices partiellement deshydroxylées par calcination ou traitement de surface.

10 Ces exemples de silices utilisées comme substrat minéral solide ne sont décrits qu'à titre indicatif et comme modes de réalisation préférés. On peut également utiliser d'autres silices obtenues par d'autres procédés présentant des propriétés de porosité et de dispersabilité convenables pour réaliser l'invention.

15 Selon l'invention, l'additif ignifugeant comprend un composé ignifugeant adsorbé sur les particules de substrat minéral. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, cette adsorption est obtenue par imprégnation des granulés ou agglomérats. Cette imprégnation est réalisée par tout moyen classique et, par exemple, par mélange du substrat avec le composé ignifugeant à l'état liquide ou sous forme dispersée ou solubilisée dans un solvant. Dans ce
20 dernier cas, le solvant sera éliminé, après imprégnation du substrat, par évaporation.

Par un composé ignifugeant, il faut comprendre un ou plusieurs composés ignifugeants, ou un mélange de composés formant un système présentant des
25 propriétés ignifugeantes.

L'oxyde minéral est, préférentiellement, de la silice précipitée, il peut s'agir par exemple d'une silice commercialisée sous les dénominations commerciales Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

30

La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui facilite sa dispersion dans le polymère et a un effet positif sur les propriétés

mécaniques du matériau obtenu. Il peut s'agir par exemple d'une silice commercialisée sous les appellations commerciales Z1165 MP ou Z1115 MP de la société Rhodia.

- 5 En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperle. Cette forme permet d'optimiser la
- 10 capacité d'imprégnation et la coulabilité de la poudre comme cela est décrit par exemple dans les documents EP 966207 ou EP 984772. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38X ou Tixosil 68 de la société Rhodia.

- 15 Ceci permet d'utiliser un doseur gravimétrique à poudre pour l'introduction de la poudre ignifugeante ainsi obtenue car cette poudre coule bien et ne poussière pas.

- 20 La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau", qui correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70% d'humidité relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence inférieure à 3%. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la demande de brevet FR 01 16881 déposée le 26 décembre 2001 par la société Rhodia, de silices pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées
- 25 par calcination ou par traitement de surface.

- L'agent ignifugeant liquide peut être choisi parmi tous les agents ignifugeants liquides connus par l'homme de l'art, à l'exception de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

- 30 On peut citer notamment les agents ignifugeants liquides à base de phosphore tels que les esters phosphoniques ou esters phosphoriques.

En particulier on peut utiliser des agents ignifugeants liquides qui sont visqueux, qui collent et /ou sont difficiles à manipuler ou nettoyer.

Par liquide visqueux on entend tout liquide qui a une viscosité supérieure à 100 centipoises à une température de 25°C, de préférence plus de 1000 centipoises à une température de 25°C, et de manière encore plus préférentielle plus de 10000 centipoises à une température de 25°C, cette viscosité étant mesurée par un appareil de type Brookfield avec un module et une vitesse de rotation adaptée à la viscosité mesurée. On utilise par exemple module 2 et une vitesse de rotation de 50 tr/mn dans le cas où la viscosité est voisine de 100 centipoises.

Comme composés ignifugeants convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, l'acide méthyl-bis (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 2, 3 - dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique seul ou en mélange avec l'acide méthyl (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 3, 2 -dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique, le résorcinol bis (diphényl phosphate), le bisphénol A bis (diphényl phosphate), les esters de polyphosphate.

On peut citer à titre d'illustration de liquides visqueux commercialisés sous les appellations commerciales Antiblaze 1045 (mélange d'acide methyl-bis((5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan) phosphonique et d'acide methyl-(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphospho) phosphonique) commercialisé par la société Rhodia dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 500 000 centipoises à 25°C et de 1000 centipoises à 110°C) ; Fyrolflex RDP (resorcinol bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 600 centipoises à 25°C, et le Fyrolflex BDP(Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 12450 centipoises à 25°C.

A titre d'illustration, on peut également citer les composés ou compositions commercialisés par la société Rhodia sous la dénomination commerciale ANTI BLAZE CU ou ANTIBLAZE CT, qui ont la viscosité indiquée sur les fiches

commerciales est de 500 000 centipoises à 25°C et de 1000 centipoises à 110°C, les dérivés des esters diphénylphosphates commercialisés par la société AKZO sous la dénomination FYROLFLEX dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 12450 centipoises à 25°C ou la société GREAT
 5 LAKES CHEMICAL Corp sous la dénomination RHEOPHOS DP. Enfin, la société DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY commercialise des esters polyphosphates sous les appellations CR 741, CR 733 et CR741S.

Comme indiqué précédemment, ces composés peuvent être imprégnés
 10 directement sur le substrat tel qu'une silice par exemple, ou mis en solution dans un solvant tel que, par exemple, l'eau, les solvants organiques tels que les cétones, alcools, éthers, hydrocarbures, solvants halogénés, par exemple.

De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide. Toutefois, il peut être
 15 préféré, par exemple pour éviter d'imprégner à chaud, de mettre en solution l'agent ignifugeant dans un solvant. Le substrat solide est alors imprégné par la solution obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant par séchage.

De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec, c'est-à-dire que le composé
 20 ignifugeant est ajouté progressivement sur le substrat solide pour permettre une imprégnation ou adsorption totale. Pour cela, il est nécessaire que le composé ignifugeant ou la solution du composé ignifugeant présente une fluidité suffisante. Ainsi, pour obtenir ce niveau de fluidité, cette imprégnation ou adsorption peut être réalisée à des température plus élevées que la température
 25 ambiante, et comprise dans un domaine entre 20°C et 200°C de préférence inférieure à 100 °C.

Le substrat solide peut également être préchauffé dans la même gamme de température pour faciliter l'imprégnation.

30

Le séchage peut être effectué par toutes les techniques classiques connues de l'homme de l'art.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes successives.

5 La quantité d'agent ignifugeant imprégné ou adsorbé peut varier dans de grandes proportions. Toutefois, elle est limitée et au plus égal à la quantité nécessaire pour remplir le volume poreux total du substrat minéral dans le cas d'imprégnation de granulés ou agglomérats présentant une porosité. En effet, l'additif ignifugeant qui doit être ajouté à la matière polymérique doit être, de préférence, une poudre ou un solide sous forme de granulés présentant une
10 bonne fluidité pour permettre cette addition. Dans le cas d'imprégnation de particules ou agrégats, la quantité de composé ignifugeant ajouté est déterminé pour obtenir un produit solide imprégné pouvant être manipulé et ajouté à la matière polymérique. De préférence, la concentration pondérale en composé ignifugeant dans l'additif ignifugeant est comprise entre 20.% et 70 % par rapport
15 à l'additif ignifugeant, avantageusement entre 20.% et 50 %.

Si le liquide ignifugeant est trop visqueux à l'ambiante pour être imprégné dans l'oxyde minéral, il peut être préalablement chauffé et l'imprégnation peut être ainsi réalisée à chaud.

20

La gamme de température utilisée pour l'imprégnation à chaud est comprise entre 30 et 300°C. De préférence, la température utilisée pour l'imprégnation à chaud est comprise entre 50 et 100°C.

25 L'oxyde minéral peut également être préchauffé dans la même gamme de température pour faciliter l'imprégnation.

De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide concentré. Toutefois, il peut être préféré, par exemple pour éviter d'imprégner à chaud, de diluer l'agent
30 ignifugeant dans un solvant. L'oxyde minéral est alors imprégné par la solution obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant de l'oxyde minéral imprégné par séchage.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes d'imprégnations successives.

5 L'additif ignifugeant peut se présenter sous la forme d'une poudre, qu'il est possible de mettre en forme suivant les procédés de mise en forme couramment utilisés dans l'industrie.

10 La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de l'additif ignifugeant pour l'ignifugation des matériaux notamment des polymères tels que les polymères thermoplastiques.

Le polymère peut être un polymère ou un copolymère ou un élastomère thermoplastique, ou un polymère thermodurcissable.

15 Lorsque le polymère ou le copolymère est thermoplastique, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi les polyamides, les polycarbonates, les polyesters, les polymères styréniques, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polychlorures de vinyls et leurs dérivés, les polypohényles éthers, les polyuréthannes ou leurs mélanges.

20

Lorsque le polymère est un polyamide, il est choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique linéaire avec une diamine linéaire ou cyclique comme le PA 6.6., PA.6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre un diacide carboxylique aromatique et une
25 diamine linéaire ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, les polyamides obtenus par polycondensation d'un aminoacide sur lui-même, l'acide-amino pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 11, PA 12. On peut également utiliser des copolyamides dérivés notamment des
30 polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides. Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène adipamide et le polycaprolactame.

Lorsque le polymère est un polyester, il peut s'agir par exemple du polybutylène téréphtalate, ou du polyéthylène téréphtalate ou de leurs mélanges.

Lorsque le polymère est un polymère styrénique, il peut s'agir par exemple de polystyrène, de styrène-butadiène (SB), de polystyrène acrylonitrile (SAN),

- 5 d'acrylobutadiène styrène (ABS), ou leurs copolymères ou leurs mélanges.

Lorsque le polymère ou le copolymère est une polyoléfine, il peut être choisi par exemple parmi le polypropylène, le polyéthylène, l'acétate de vinyle (EVA) ou leurs mélanges.

- 10 Lorsque le polymère est thermodurcissable, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi le polyuréthane, les résines époxydes (comme l'araldite), les résines polyester, les résines phénoliques (comme la bakélite), ou les aminoplastes (comme le formica).

- 15 Lorsque l'additif ignifugeant de l'invention est ajouté dans des polymères thermoplastiques (y compris les élastomères thermoplastiques), il est incorporé par mélange, de préférence dans une extrudeuse monovis ou double vis. Le mélange est extrudé sous forme de joncs coupés en granulés.

- 20 Le mélange peut comprendre également un ou plusieurs additifs habituellement utilisés dans ce domaine.

- La quantité totale de ces agents ignifugeants selon l'invention utilisée varie entre 1 à 50% par rapport au poids total du mélange obtenu. De préférence la quantité
- 25 totale de ces agents ignifugeants est comprise entre 10 à 40% par rapport au poids total du mélange obtenu. De manière encore plus préférentielle la quantité totale de ces agents ignifugeants est comprise entre 15 à 30% par rapport au poids total du mélange obtenu.

- 30 Lorsque l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide est incorporé dans des polymères thermodurcissables, l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide et les autres additifs sont incorporés à l'un des monomères ou oligomères avant la réaction de polymérisation ou de réticulation. Les quantités d'oxyde

minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide utilisées sont comprises dans les mêmes proportions que celles décrites pour les polymères thermoplastiques.

5 Il est possible d'ajouter en outre tous les additifs généralement utilisés pour la fabrication de compositions utilisées par exemple pour la fabrication d'articles moulés notamment dans le domaine électrique.

10 A titre d'exemple, on peut citer les charges de renfort ou de remplissage, les additifs de stabilisation thermique ou de lumière, des additifs d'amélioration du renfort aux chocs, des pigments, colorants. Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

15 D'autres aspects et avantages des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

A- Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par un agent ignifugeant liquide concentré selon l'invention

20 Exemple 1 : Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'Antiblaze 1045

25 La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 4,2 ml/g et un volume utile de 2,2ml/g.

La quantité d'antiblaze concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

30 L'imprégnation se fait à sec. On ajoute l'Antiblaze 1045 préalablement chauffé à 80°C afin de le rendre plus fluide avec une burette par dosés de 25 ml au goutte à goutte.

On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml d'Antiblaze 1045 soit 63 g.

Le produit final est donc composé de 71,6% en poids d'Antiblaze 1045 et de 28,4% de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre.

5

La teneur en phosphore de cette poudre est de 15%.

Exemple 2 : Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'Antiblaze 1045 à grande échelle

10

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38X de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 3,6ml/g et un volume poreux utile de 2,0 ml/g. C'est une Silice Microperle qui possède une excellente coulabilité et qui ne poussière pas.

15

3,5 kg de silice sont pesés et introduits dans un mélangeur à double enveloppe de type Lödige de 20 litres. La silice est chauffée à 95°C (température de consigne du bain thermostatique égale à 135°C).

L'antiblaze 1045 a été au préalable placée dans une étuve à 130°C, une nuit. Il est ensuite pompé dans une nourrice à double enveloppe thermostatée à 99°C et introduit dans le lödige sans pulvérisation (débits d'introduction : 45 min à 4,1 l/h et 1h30min à 1,9 l/h).

20

La vitesse de rotation du soc dans le lödige est de 70 rpm.

La quantité totale d'antiblaze 1045 introduit dans la silice est de 6,696 kg (soit 5314 ml).

25

Le produit final est ensuite tamisé sur un tamis de 1,25 mm.

Le produit final est donc composé de 65,6% en poids d'Antiblaze 1045 et de 34,4 % de silice.

30

Il se présente sous la forme d'une poudre possédant une excellente coulabilité similaire à la Silice Microperle Tixosil 38X initiale sans aucun poussièrement du produit.

La teneur en phosphore de cette poudre est de 13,6 %.

Exemple 3: Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée
5 par du Fyrolflex RDP

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux de 4,2ml/g et un volume poreux utile de 2,2 ml/g.

10 La quantité de Fyrolflex RDP concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

L'imprégnation se fait à sec. On ajoute le Fyrolflex RDP à température ambiante avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

15 On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml de Fyrolflex RDP soit 65 g.

Le produit final est donc composé de 72,2% en poids de Fyrolflex RDP et de 27,8% de silice.

20 Il se présente sous la forme d'une poudre

La teneur en phosphore de cette poudre est de 7.6%.

25 B- Exemples de tests

B-1 Polyamide

30 1) préparation d'éprouvettes en polyamide additivé

Les produits ignifugeants obtenus à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 1 et dans l'exemple 2, sont incorporés dans une matrice polymère de

polyamide 6 et de polyamide 66, à l'aide d'une extrudeuse mono ou bivi à une température suffisante pour maintenir le polymère en milieu fondu.

Les joncs extrudés sont figés par trempage dans un bac d'eau froide puis granulés. Ces granulés sont aptes à être utilisés comme matière première pour
5 alimenter les procédés de fabrication d'articles moulés ignifugés par injection ou par tout autre procédé.

Les propriétés données à la suite sont obtenus sur du PA6 et du PA66 additivés du produit correspondant à l'exemple 2 et mis en forme de la manière suivante :

10 B-1-1 préparation d'éprouvettes en polyamide 6 additivé (PA6)

On extrude du polyamide 6 chargé à 20% en fibres de verre dans une extrudeuse bi vis Leistritz à un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant un profil de température de 250°C en moyenne, et une pression en zone de
15 dégazage d'environ 400 mbars. La pression matière mesurée à la filière est voisine de de 8 bars.

On incorpore le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% massique.

20 La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussière.

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une température de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau de 250°C afin
25 d'obtenir des éprouvettes pour les test UL-94 d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

B-1-2 préparation d'éprouvettes en polyamide 66 additivé (PA66)

On extrude du polyamide 66 chargé à 20% en fibres de verre dans une extrudeuse bi vis Leistritz à un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant
30 un profil de température de 280°C en moyenne, et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbars. La pression matière mesurée à la filière est voisine de de 8 bars.

On incorpore le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% massique.

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussière.

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une température de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau de 280°C afin d'obtenir des éprouvettes pour les test UL-94 d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes de polyamide

Le comportement au feu des échantillons obtenus sont testés en suivant le test UL-94 selon la procédure des « Underwriters Laboratories » décrits dans la norme ISO 1210 :1992 (F) Ce test est réalisé selon les cas avec des éprouvettes d'épaisseurs de 6.4, 3.2, 1.6, 0.8 et 0.4 mm. Le résultat obtenu n'a de sens qu'en regard de l'épaisseur testée.

Un exemple de résultat est donné ici avec les échantillons de polyamide 6 et polyamide 66 chargés à 20% de fibres de verre et additivés du produit correspondant à l'Exemple 2, mis en forme suivant le descriptif donné ci-dessus aux points B-1-1 et B-1-2 pour mouler des éprouvettes UL94 V d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

Les résultats de ce test obtenus après 48 h à 23°C sont donnés dans le tableau I ci-dessous en suivant les critères de classification définis par la norme ISO 1210 :1992 (F).

Tableau I

conditionnements	Classement	
Epaisseurs d'échantillons UL (mm)	1.6	0.8
PA66 20% FV	V2	NC
PA66 20% FV + 20% Exemple 2	V0	V1
PA6 20% FV	NC	NC
PA6 20% FV + 20% Exemple 2	V2	V2

FV signifie fibre de verre

5 Ces essais montrent que le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 confère au polyamide des propriétés ignifugeantes satisfaisantes. On obtient en effet un classement V0 pour une épaisseur de 1.6 mm pour le polyamide 66, et des performances ignifugeantes sensiblement améliorées pour le polyamide 6 si on le compare au même polyamide 6 testé sans cet additif.

10

B-2 Polypropylène

2) préparation d'éprouvettes en polypropylène (PP)

15 Deux formules sont préparées :

Formule 1 :

Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C.

20 On introduit ensuite dans le malaxeur 18% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange, 6% en poids de pentaerythritol par rapport au poids total du mélange et 6% en poids de mélamine par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

Formule 2 :

25 Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C. On introduit ensuite dans le malaxeur 20% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

30 On procède ensuite à une thermocompression des échantillons obtenus avec les deux formules à une température de 190°C à 1 bar pendant 4 minutes, puis à 100 bars pendant 1 minute et à 200 bars pendant 1 minute, on refroidit ensuite pendant 4 minutes en maintenant cette pression de 200 bars.

On obtient ainsi par thermocompression, avec les moules ad hoc, des barreaux pour les tests de comportement au feu de type UL94 (épaisseur 3.2 mm).

2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes

- 5 Le comportement au feu des échantillons obtenus avec les deux formules est déterminé en suivant le test UL-94 selon la procédure des « Underwriters Laboratories » décrits dans la norme ISO 1210 :1992 (F) et décrit plus haut.
- Un exemple de résultat est donné ici avec les échantillons correspondant aux Formules 1 et 2, mises en forme suivant le descriptif donné plus haut pour
- 10 mouler des éprouvettes UL94 V d'épaisseurs 3.2 mm.
- Les résultats de ce test sont donnés dans le tableau II ci-dessous en suivant les critères de classification définis par la norme ISO 1210 :1992 (F).

Tableau II

Epaisseurs d'échantillons UL (mm)	3.2
PP seul	NC
PP + 18% Exemple 1 + 6% pentaerythritol + 6% mélamine	V2
PP + 20 % Exemple 1	V2

15

- Ces essais montrent que le produit correspondant à l'Exemple 1 confère au Polypropylène des propriétés de combustion satisfaisantes en particulier lorsque ce produit est introduit seul dans le Polypropylène (Formule 2), puisqu'un
- 20 classement V2 est obtenu (NC pour le Polypropylène seul) pour un taux d'additif de seulement 20%.

- L'ajout de Pentaerythritol et de Melamine en plus du produit correspondant à l'exemple 1 dans le Polypropylène (Formule 1) donne un classement qui reste correct (V2 contre NC pour le Polypropylène seul) mais à un taux d'additif
- 25 supérieur.

On constate donc l'intérêt du produit correspondant à l'exemple 1 comme ignifugeant qui améliore significativement les performances en retard au feu du Polypropylène.

Revendications

- 5 1) Procédé d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande porosité par une quantité suffisante d'un agent ignifugeant liquide, ledit agent ignifugeant liquide étant différent de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux total d'au moins 0,5 ml/g.
- 15 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux total d'au moins 2 ml/g.
- 20 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'oxyde minéral est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane.
- 25 5) Procédé selon la revendication selon la revendication 1 à 4 caractérisé en ce que l'additif ignifugeant est constitué de particules ou agrégats dont au moins 80% en nombre présentent une taille inférieure à 1µm.
- 30 6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat solide est sous forme de granulés ou agglomérats poreux, avant d'être ajoutés dans la matière polymérique.
- 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les granulés ou agglomérats présentent une porosité d'au moins 0,5ml/100g.

- 8) Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les granulés ou agglomérats ont un diamètre moyen (D50) supérieur ou égal à 60µm.
- 5 9) Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde minéral est une silice.
- 10 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est une silice amorphe.
- 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la silice amorphe est une silice synthétique.
- 12) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la silice synthétique est une silice précipitée.
- 15 13). Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que la silice précipitée se présente sous la forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns.
- 20 14) Procédé selon la revendication 9 ou 12 à 13, caractérisé en ce que la silice est une silice hautement dispersible.
- 25 15) Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la silice est une silice à faible reprise en eau.
- 30 16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant liquide utilisé est choisi parmi les esters phosphoniques ou les esters phosphoriques.
- 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'agent ignifugeant liquide est visqueux.

- 18) Procédé selon la revendication 17, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 100 centipoises à 25°C.
- 19) Procédé selon la revendication 18, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 1000 centipoises à 25°C.
- 20) Procédé selon la revendication 19, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 10000 centipoises à 25°C.
- 21) Procédé selon la revendication 1 à 20, caractérisé en ce que la silice et l'agent ignifugeant ont un caractère hydrophyle.
- 22) Procédé selon la revendication 1 à 20, caractérisé en ce que la silice et l'agent ignifugeant ont un caractère hydrophobe.
- 23) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est choisi parmi l'Antiblaze 1045, le fyrolflex RDP ou le Fyrolflex BDP.
- 24) Composé ignifugeant susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.
- 25) Utilisation du produit selon la revendication 24 pour l'ignifugation de polymères.
- 26) Utilisation selon la revendication 23, caractérisé en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermodurcissables.
- 27) Utilisation selon la revendication 23, caractérisé en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermoplastiques.
- 28) Utilisation selon la revendication 25, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est une polyoléfine.

- 29) Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce que la polyoléfine est du polypropylène.
- 5 30) Utilisation selon la revendication 25, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide.
- 31) Utilisation selon la revendication 25 caractérisée en ce que le polymère est choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66 ou leurs
10 copolymères, alliages.

reçue le 23/07/03



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

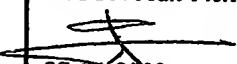
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 250895

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>		R 03088	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 07 813	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) AGENT IGNIFUGEANT, PROCEDE DE PREPARATION ET L'UTILISATION DE CET AGENT			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEITE	
Prénoms		Lorraine	
Adresse	Rue	26, rue Alphonse Penaud	
	Code postal et ville	75020	PARIS
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		ZANETTO	
Prénoms		Jean-Ernie	
Adresse	Rue	46, rue Rodier	
	Code postal et ville	75009	PARIS
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		LAMBERT	
Prénoms		André	
Adresse	Rue	Chemin des Accacias Vieux Vaugris	
	Code postal et ville	38121	REVENTIN VAUGRIS
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre  27-06-2003			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

reçue le 23/07/03



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11 235 02

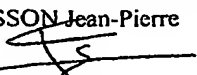
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2/2.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03088	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303813	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) AGENT IGNIFUGEANT, PROCEDE DE PREPARATION ET L'UTILISATION DE CET AGENT			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PONNOURADJOU	
Prénoms		Alexis	
Adresse	Rue	98 avenue Felix Faure	
	Code postal et ville	75015	Paris
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre  27-06-2003			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT Application

FR0302444

